

Г. А. БУХАЛОВА, М. Л. ШОЛОХОВИЧ и А. Г. БЕРГМАН

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ОБМЕННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ  
В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ СУЛЬФАТОВ  
И НИТРАТОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 18 I 1950)

В случае образования на одной из боковых двойных сторон тройной взаимной системы



соединения-комплекса, наряду с реакцией обмена, происходит реакция комплексообразования, т. е. реакция образования соединения. Если свободная энергия реакции обмена превосходит таковую реакции комплексообразования, то образуются системы диагонального типа; в противоположном случае — адиагонального типа. Это находит отражение в топологии равновесной диаграммы тройной взаимной

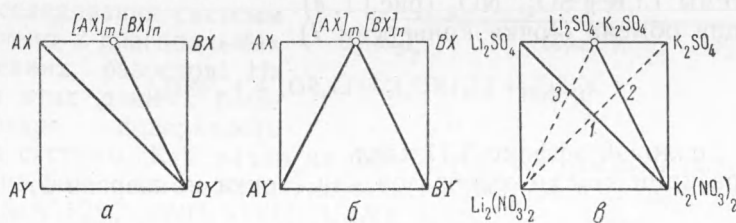


Рис. 1

системы, а именно, системы диагонального типа триангулируются согласно схеме рис. 1, а, адиагональные — согласно схеме рис. 1, б (1). Очевидно, что диагональный и адиагональный типы являются топологическими изомерами.

Расчеты свободных энергий реакций по уравнению

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (II)$$

представляют большие трудности ввиду отсутствия энтропийных констант. Но так как энтропия при реакциях обмена изменяется незначительно, то член  $T\Delta S$  в уравнении (II) по абсолютной величине обычно значительно меньше  $\Delta H$  (2). Кроме того, как показала Н. К. Воскресенская (2) непосредственными расчетами величин  $\Delta F$  и  $\Delta H$  в широком интервале температур, для 7 взаимных систем знаки  $\Delta F$  и  $\Delta H$  совпадают при температурах окончательной кристаллизации. При малых величинах  $\Delta H$  член  $T\Delta S$  может превосходить вели-

чину  $\Delta H$  и тем самым изменить знак уравнения (II). Поэтому в большинстве случаев можно пользоваться условными термохимическими эффектами реакций обмена и комплексобразования, вычисленными по теплотам образования солей, которые обычно даются для 25°. Это положение о направлении реакции обмена в сторону выделения тепла подтверждается обширными работами А. Г. Бергмана и его сотрудников\*.

Для того чтобы воспроизвести расчет величин условных термохимических эффектов реакции обмена и комплексобразования, т. е. заранее определить совокупность триангулирующих элементов системы, необходимо знание теплот образования солей, составляющих

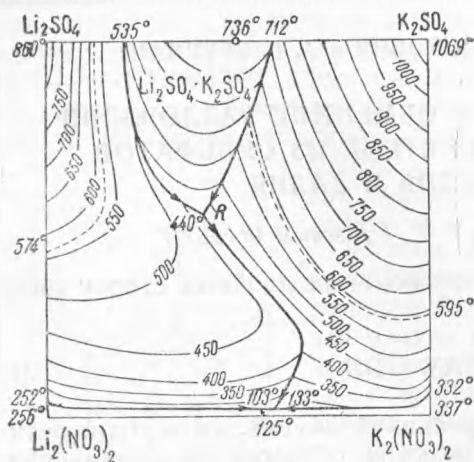


Рис. 2

данную систему, и теплоты образования комплекса. Теплоты образования большинства простых солей приводятся во многих термохимических справочниках<sup>(3)</sup>, но теплот образования комплексов типа двойных солей известно весьма немного. Поэтому изучение системы Li, K || SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> представляет исключительный интерес. Выполненное Н. К. Воскресенской и Г. А. Бухаловой определение теплоты образования Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дает возможность произвести расчет триангулирующих элементов системы. По данным указанных авторов, теплота образования Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из образующих со-

лей составляет  $2,23 \pm 0,01$ , а из элементов 687,24 ккал. Ниже мы приводим расчет стабильных триангулирующих сечений для системы Li, K || SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> (рис. 1, в).

Реакции обмена (точка конверсии 1)



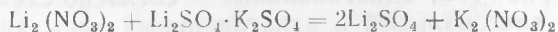
отвечает тепловой эффект 5,17 ккал.

Для реакции комплексобразования (точка конверсии 2)



получается величина 7,40 ккал.

Расчеты по уравнению (точка конверсии 3)



дают 2,94 ккал.

Следовательно, триангулирующими сечениями по расчету должны быть сечения K<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — K<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Однако, как показало экспериментальное исследование диаграммы ликвидус данной системы (рис. 2), комплекс Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выкристаллизовывается из расплавов лишь при температурах выше 440° — точки двойного подъема или „проходной“ точки, по А. Г. Бергману. Следовательно, соединение не оказывает никакого влияния на триан-

\* См. серию статей по обменному разложению в отсутствие растворителя в ЖОХ, Изв. сектора физ.-хим. анализа и др.

гуляцию системы. Поэтому триангулирующим сечением системы является лишь диагональ  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Исследование проведено визуально-политермическим методом с использованием химически чистых солей. Хотя  $\text{LiNO}_3$  начинает медленно разлагаться выше  $475-500^\circ$ , а  $\text{KNO}_3$  выше  $550-580^\circ$ , тем не менее определение плавкости в расплавах взаимной системы с их участием можно было производить до  $500-550^\circ$ . Изотермы  $600^\circ$  и выше экстраполированы на основании данных бинарных сторон и проекции кривых совместной кристаллизации на сторону  $\text{Li}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$ . Составы выражены в молекулярных процентах.

Диаграммы плавкости двойных систем, ограничивающих квадрат состава, исследованы разными авторами. Система  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  (4) содержит конгруэнтное соединение  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  (т. пл.  $736^\circ$  по нашим данным). Система  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  (5) — по нашим данным эвтектика отвечает  $43\% \text{LiNO}_3$  и  $125^\circ$ . Система  $\text{Li}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  (6) — эвтектика соответствует  $4\% \text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $252^\circ$ , что и подтверждено нашим исследованием. Система  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$  (7) — эвтектика отвечает  $6\% \text{K}_2\text{SO}_4$  и  $332^\circ$ ; наши исследования подтверждают эти данные.

Для исследования системы было изучено 2 диагональных и 9 внутренних разрезов. На основании этих данных была синтезирована поверхность ликвидуса системы. Как видно из рис. 2, она содержит 5 полей кристаллизации, величины площади которых:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  43,2%;  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  42,7%;  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  12%;  $\text{KNO}_3$  0,8%;  $\text{LiNO}_3$  1,3%.

Для уточнения положения и температур невариантных точек, а также линий совместной кристаллизации была сделана проекция древа кристаллизации системы на бинарную сторону  $\text{Li}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$  (рис. 3). Значение и состав невариантных точек системы см. табл. 1.

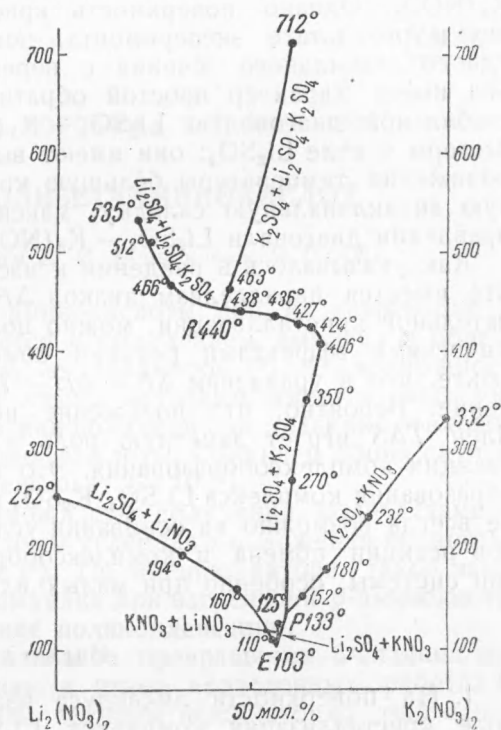


Рис. 3

Таблица 1

Точка	Характер точки	Т-ра в °С	Состав в мол. %			Равновесные фазы
			$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_2(\text{NO}_3)_2$	
E	Эвтектическая	103	4	42,5	56,5	$\text{KNO}_3, \text{LiNO}_3, \text{Li}_2\text{SO}_4$
P	Переходная	133	4	40,5	58,5	$\text{KNO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$
R	Проходная	440	53,5	4,5	42	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$

Хотя поле кристаллизации комплекса  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  представлено в системе довольно большой площадью, однако оно имеет треугольную форму и заканчивается проходной точкой  $R$  (рис. 2). В точке  $R$  ни при каких условиях не происходит полного застывания расплавов, а только изменяется характер кристаллизующихся фаз в результате разложения соединения  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  на компоненты.

Как уже подчеркивалось, данные энергетических расчетов указывают на стабильность сечений  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$ . Однако поверхность кристаллизации системы, полученная в результате эксперимента, показывает, что в системе нет ни одного стабильного сечения с перевальной эвтектической точкой и она имеет характер простой обратимой взаимной системы с более стабильной диагональю  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$ . На это указывает ход изотерм в поле  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ : они имеют выпуклость и приобретают по мере понижения температуры большую кривизну, образуя пространственную антиклинальную складку, максимум которой расположен в направлении диагонали  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Как указывалось в введении к настоящей статье, вследствие того, что имеется параллелизм знаков  $\Delta F$  и  $\Delta H$  при температурах окончательной кристаллизации, можно пользоваться условными термодинамическими эффектами реакций обмена. Это основывается на том факте, что в уравнении  $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$  член  $T\Delta S$  имеет малое значение. Вероятно, что положение неприменимо к данной системе. Член  $T\Delta S$  играет заметную роль в уравнении свободной энергии реакции комплексообразования. Это тем более вероятно, что теплота образования комплекса  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  весьма невелика. Следовательно, не всегда возможно на основании условных термодинамических эффектов реакции обмена и комплексообразования априорно определить тип системы, особенно при малых их значениях.

## Выводы

1. На поверхности ликвидуса взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{NO}_3$  поле кристаллизации комплекса  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  имеет треугольную форму („выклинивается“) и заканчивается точкой двойного подъема („проходной“ точкой).

2. Вопреки энергетическому расчету, система имеет характер простой обратимой взаимной системы с триангулирующей диагональю  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2(\text{NO}_3)_2$  небинарного характера.

3. Результаты исследования выдвигают проблему определения термодинамических констант для расчета свободных энергий реакций в солевых системах, ибо имеющиеся данные не всегда дают возможность априорно определить тип системы при малых условных тепловых эффектах реакций обмена.

В заключение считаем необходимым выразить благодарность доктору химических наук Н. К. Воскресенской за интерес к работе.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1949

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова, Е. И. Банашек и Е. И. Сперанская, Адигональные типы взаимных систем, Рефераты н.-и. работ за 1945 г., ОХН АН СССР, стр. 34—38 (1947). <sup>2</sup> Н. К. Воскресенская, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 18, 160 (1949). <sup>3</sup> F. R. Bichowsky and C. Rossini, Thermochemistry of the Chemical Substances, N. Y., 1936. <sup>4</sup> E. Nacken, N. Jahrbuch f. Miner., Geol., Paläont., 24, 34 (1907). <sup>5</sup> H. Harkins and R. Klark, Journ. Am. Chem. Soc., 37, 1816 (1915). <sup>6</sup> M. Amadori, Atti Accad. Lincei, 22, 2, 333 (1913). <sup>7</sup> M. Amadori, Atti d. Instit. Veneto, 72, 2, 893 (1913).